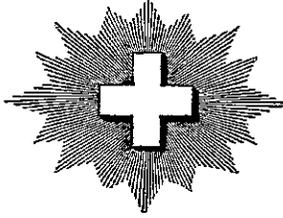


CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA



PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

2514

EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 1^{er} août 1930

Demande déposée: 9 mars 1929, 16³/₄ h. — Brevet enregistré: 31 mai 1930.
(Priorité: Italie, 13 mars 1928.)

BREVET PRINCIPAL

Giulio NATTA, Milan (Italie).

Procédé pour la fabrication synthétique, par catalyse, de l'alcool méthylique.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la fabrication synthétique, par catalyse, de l'alcool méthylique en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Il est connu que, en soumettant un tel mélange à l'action de catalyseurs, de préférence sous une haute pression et à une haute température, il est possible d'obtenir des carbures d'hydrogène ou des composés organiques oxygénés (méthane, alcool méthylique, alcools supérieurs, aldéhydes, acides, éthers, etc.) dans des proportions et avec des rendements très divers selon les conditions expérimentales et suivant la nature de la substance catalysatrice. Quelques impuretés, présentes même en relativement petite quantité dans cette substance, peuvent altérer radicalement l'allure de la synthèse: elles peuvent par exemple donner du méthane au lieu d'alcools.

A cause de la très grande variété des produits qu'on peut obtenir d'un même mélange gazeux dans les mêmes conditions de température et de pression, le choix du catalysa-

teur est de toute importance. Aussi, en a-t-on déjà proposé plusieurs. Mais les catalyseurs connus présentent, en général, divers inconvénients. Certains sont obtenus par voie humide et doivent subir un traitement préliminaire, filtration, lavage, dessiccation et opérations mécaniques pour les agglomérer avec une compacité convenable. Quelques-uns doivent, avant l'emploi, être traités chimiquement, par exemple, par réduction. On a aussi proposé des catalyseurs ayant pour support des matériaux inertes tel que l'amiante, qui delayent le catalyseur actif, ainsi que d'autres qui sont obtenus par addition de substances étrangères qui agissent à la façon d'agglutinants sur des mélanges d'oxydes par eux-mêmes poudreux, et, par conséquent, impropres au remplissage de l'espace catalytique dans lequel les gaz doivent circuler souvent à une vitesse notable. Plusieurs des catalyseurs proposés sont très coûteux, spécialement ceux qui sont obtenus par addition comme activants, de composés de certains mé-

taux rares tels que l'uranium, le thorium, le cobalt, etc.

Conformément à la présente invention, on emploie comme catalyseur une substance très active et dont la préparation ne présente pas de difficultés, à savoir le minéral smithsonite.

La smithsonite, minéral constitué principalement, comme on sait, de carbonate de zinc, est considérablement actif. Ce minéral brut, cristallin, quoique contenant des parties jaunâtres, rougeâtres, brunes et verdâtres dues aux impuretés de la gangue et des éléments étrangers comme le fer, le manganèse, la chaux, la silice, peut être, après un grossier broyage, introduit directement dans les tours de catalyse. Réchauffé à une température proche de 400° ou 450°, il agit avec beaucoup d'efficacité. Même la smithsonite blanche, plus pure, concrétionnée et à l'aspect cristallin, présente un très fort pouvoir catalytique.

La smithsonite calcinée ne peut pas, au point de vue de la catalyse, être considérée comme de l'oxyde de zinc commun. Ceci est démontré par son extraordinairement forte activité, qui doit être attribuée à la présence de plusieurs substances, intimement distribuées sous la forme de solutions solides homogènes, ou de composés qu'il n'est pas possible d'obtenir artificiellement. Même les mélanges artificiels obtenus en précipitant simultanément les carbonates de zinc avec ceux de manganèse, de fer, de calcium, etc., sont beaucoup moins actifs que la smithsonite. Il est connu que la diffusion à l'état solide à des températures très éloignées de la température de fusion n'a lieu qu'avec une extrême lenteur. Dans la smithsonite naturelle, ces solutions solides ont eu le temps de se former pendant les très longues époques géologiques par cristallisation de solutions fort diluées, probablement sous des températures et pressions très élevées, dans tout un ensemble de conditions qu'on ne peut pas reproduire artificiellement.

De comparaisons quantitatives résulte que dans de mêmes conditions d'espace catalytique, de température, de vitesse des gaz, la

smithsonite minérale a une activité beaucoup plus forte que celle du carbonate ou de l'oxyde de zinc et de chrome (obtenu suivant les procédés indiqués par Patart et par la „Badische Soda und Anilin Fab.“) qui est ordinairement réputé l'un des meilleurs catalyseurs.

On doit remarquer que les notables impuretés présentes dans la smithsonite, et en particulier le fer, ne sont pas nuisibles mais, qu'au contraire, elles en augmentent probablement le pouvoir catalytique. Même, certaines qualités de smithsonite vertes, dues à la présence de carbonate ferreux en mélange isomorphe avec le carbonate de zinc, peuvent être employées avantageusement pour la synthèse de l'alcool méthylique sans formation simultanée de méthane.

Le procédé peut être mis en œuvre, par exemple, comme suit: On traite un gaz qui a été obtenu par action de l'oxygène électrolytique et de la vapeur d'eau sur du carbone, en éliminant par lavage une partie de son anhydride carbonique: ce mélange gazeux, contenant presque 30 % d'oxyde de carbone, 7 % d'anhydride carbonique, plus 60 % d'hydrogène et seulement des traces d'oxygène et d'azote, est soumis à une pression de 260 à 300 atmosphères et à une température d'à peu près 400° C. en présence de smithsonite. Le liquide condensé obtenu est principalement constitué d'alcool méthylique et il contient seulement de très petites quantités d'eau. Par simple distillation, ce liquide peut donner de l'alcool méthylique à une pureté très élevée.

Le rendement reste assez élevé même à des températures dépassant 400° ou même quelque peu inférieures.

Il est déjà satisfaisant à 340—350° C et même sous des pressions peu supérieures aux 100 atmosphères.

Le catalyseur employé présente, par sa compacité, la propriété avantageuse de ne pas présenter des surchauffages localisés et il présente une stabilité notable. Après un fonctionnement assez long avec des gaz non-purifiés, il ne présente aucune rétrograda-

tion dans son activité catalytique. Son activité est notable, son prix réduit; il est très stable et peut être employé sans requérir aucun traitement préalable.

REVENDICATION:

Procédé pour la fabrication synthétique, par catalyse, de l'alcool méthylique, en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et

d'hydrogène, caractérisé en ce que le catalyseur employé est le minéral smithsonite.

SOUS-REVENDICATION:

Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que ce minéral est employé à une température d'approximativement 400 à 450 ° C.

Giulio NATTA.

Mandataire: A. BUGNION, Genève.